

10,000,0184

01 FEB 2002

DOCKET NO.: 217735US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akio NODERA  
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION  
FILED: HERewith  
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/04749  
INTERNATIONAL FILING DATE: July 14, 2000  
FOR: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

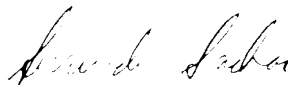
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11-220919	04 August 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/04749. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1 97)



## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

14.07.00

JP 00/04749

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 #4

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月 4日

REC'D 04 SEP 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第220919号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

出光石油化学株式会社

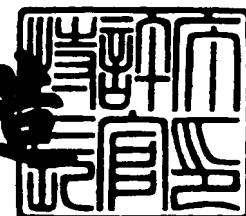
E.U.

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3064519

【書類名】 特許願

【整理番号】 N99-0129

【提出日】 平成11年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 69/00

【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 野寺 明夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

    【代表者】 山本 侑

【代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 041472

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

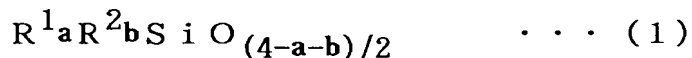
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリカーボネート 1 ～ 9 9 重量% 及び (B) 熱可塑性ポリエステル 1 ～ 9 9 重量% からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、(C) ポリフルオロオレフィン樹脂 0. 0 1 ～ 3 重量部、及び (D) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 1 ～ 4 0 0 重量部 及び/又は (E) 官能基含有シリコン化合物 0. 1 ～ 1 0 重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、(F) 無機充填剤 1 ～ 5 0 重量部を含有する請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】 (D) 及び/又は (E) 成分由来のシリコン含有量が、難燃性ポリカーボネート組成物の 0. 3 ～ 1 0 重量% である請求項 1 又は 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】 (E) 成分の官能基含有シリコン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は官能基、 $R^2$  は炭素数 1 ～ 1 2 の炭化水素基、 $a$  及び  $b$  は、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$  の関係を満たす数を示す。)

で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサンである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】 (E) 成分の官能基含有シリコン化合物において、官能基がアルコキシ基、ビニル基、水素基及びエポキシ基から選ばれる基である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】 (E) 成分の官能基含有シリコン化合物において、官能基がメトキシ基又はビニル基である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】 (C) 成分のポリフルオロオレフィン樹脂が、フィブリル形成能を有する平均分子量 5 0 0, 0 0 0 以上のポリテトラフルオロエチレンであ

る請求項 1～6 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 8】 (A) 成分のポリカーボネートの粘度平均分子量が、15,000～20,000 である請求項 1～7 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 9】 (F) 成分の無機充填剤が、平均粒径 0.2～20  $\mu\text{m}$  のタルクである請求項 2～8 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器のハウジングまたは部品。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

### 【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ハロゲンやリンを含まず、少量の添加剤の含有によって優れた難燃性を示すとともに、耐衝撃性、剛性及び耐薬品性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、優れた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性などを有しており、OA（オフィスオートメーション）機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂は、一般的に自己消火性樹脂ではあるが、OA 機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

## 【0003】

ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノール A、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし

、近年、安全性、廃棄・焼却時の環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められている。そのノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示すとともに、可塑剤としての作用もあり、多くの方法が提案されている。

## 【0004】

ポリカーボネート樹脂をリン酸エステル化合物で難燃化するためには、リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は成形温度が高く、熔融粘度も高いために、成形品の薄肉化、大型化に対応するために、ますます成形温度が高くなる傾向にある。このため、リン酸エステル化合物は一般的に難燃性には寄与するものの、成形加工時の金型腐食、ガスの発生など、成形環境や成形品外観上必ずしも十分でない場合がある。また、成形品が加熱下に置かれたり、高温高湿度下に置かれた場合の、衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点が指摘されている。さらに、近時の省資源化におけるリサイクル適性が熱安定性が不十分であることから困難であるなどの問題点を残している。

## 【0005】

一方、油、コピーインクが飛散する部品やグリース等を塗布する製品については、耐薬品性も求められている。

これに対して、ポリカーボネート樹脂にシリコン化合物を配合することによって、燃焼時に有害なガスを発生することなく難燃性を付与することも知られている。例えば、(1) 特開平 10-139964 号公報には特定の構造や特定分子量を有するシリコン樹脂からなる難燃剤が開示されている。

## 【0006】

また、(2) 特開昭 51-45160 号公報、特開平 1-318069 号公報、特開平 6-306265 号公報、特開平 8-12868 号公報、特開平 8-295796 号公報、特公平 3-48947 号公報などにおいてもシリコン類を用いる難燃性ポリカーボネート樹脂が開示されている。しかしながら、前者の(1) 記載のものでは、難燃性のレベルはある程度優れたものであるが耐衝撃性が

十分でない場合がある。後者の（２）記載のものは、シリコン類は難燃剤としての単独使用ではなく、耐ドリッピング性の改良を目的としての、例示化合物としての使用であったり、他の難燃性添加剤としての、リン酸エステル化合物、第２族金属塩などとの併用を必須とするものである点において、前者とは異なるものである。また、難燃剤含有による成形性、物性の低下と言う別の問題点がある。

#### 【０００７】

さらに、ポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体含有樹脂を用い、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンからなるポリカーボネート樹脂組成物からなる難燃性樹脂組成物も知られている（特開平８－８１６２０号公報）。この組成物はポリオルガノシロキサンの含有率が少量である特定範囲において優れた難燃性を示す組成物である。しかしながら、難燃特性は優れたものであるが、ポリカーボネート樹脂の特徴である耐衝撃性が低下する場合がある。

#### 【０００８】

また、一般に耐薬品性を向上させるためには、熱可塑性ポリエステルを配合することが知られ、例えば、特開平１１－１８１２６５号公報には、ポリカーボネート樹脂に、ポリエステル系樹脂、パーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、フッ素樹脂及びシリコンを配合したポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。しかしながら、難燃性については、UL 94 規格（２．１mm）において、V－１又はV－２に合格する程度であった。

#### 【０００９】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状の下でなされたもので、ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン、ノンリン化合物による難燃化において、優れた難燃性を維持しながら、耐衝撃性、剛性及び耐薬品性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

#### 【００１０】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に、熱可塑性ポリエステル、特定のポリフルオロオレフィン樹脂、及びポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体及び／又は特定のシリコン化合物を配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見だし本発明を完成させるに至った。

# 【0011】

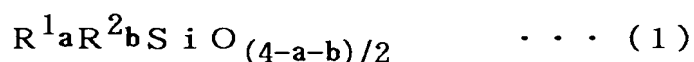
すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

1. (A) ポリカーボネート 1～99 重量% 及び (B) 熱可塑性ポリエステル 1～99 重量% からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(C) ポリフルオロオレフィン樹脂 0.01～3 重量部、及び (D) ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体 1～400 重量部 及び／又は (E) 官能基含有シリコン化合物 0.1～10 重量部 を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

2. さらに、(F) 無機充填剤 1～50 重量部 を含有する上記 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

3. (D) 及び／又は (E) 成分由来のシリコン含有量が、難燃性ポリカーボネート組成物の 0.3～10 重量% である上記 1 又は 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

4. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は官能基、 $R^2$  は炭素数 1～12 の炭化水素基、 $a$  及び  $b$  は、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$  の関係を満たす数を示す。)

で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサンである上記 1～3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

5. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物において、官能基がアルコキシ基、ビニル基、水素基及びエポキシ基から選ばれる基である上記 1～4 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

6. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物において、官能基がメトキシ基又はビニル基である上記 1～5 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

7. (C) 成分のポリフルオロオレフィン樹脂が、フィブリル形成能を有する平均分子量 500, 000 以上のポリテトラフルオロエチレンである上記 1~6 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

8. (A) 成分のポリカーボネートの粘度平均分子量が、15, 000~20, 000 である上記 1~7 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

9. (F) 成分の無機充填剤が、平均粒径 0.2~20  $\mu\text{m}$  のタルクである上記 2~8 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

10. 上記 1~9 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器のハウジングまたは部品。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### (A) ポリカーボネート

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する (A) 成分であるポリカーボネート (PC) としては、特に制限はなく種々のものを挙げることができる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、二価フェノールとホスゲンの反応、二価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

#### 【0013】

二価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [ビスフェノール A]、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロアルカン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) オキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル

）スルホキシド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトンなどが挙げられる。

#### 【0014】

特に好ましい二価フェノールとしては、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。この他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0015】

なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス（o-クレゾール）などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

#### 【0016】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂などの共重合体あるいは、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

#### 【0017】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、通常10,000~50,000、好ましくは13,000~35,000、さらに好ましくは15,000~20,000である。この粘度平均分子量（ $M_v$ ）は、ウベロデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これ

より極限粘度  $[\eta]$  を求め、次式にて算出するものである。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

【0018】

#### (B) 熱可塑性ポリエステル

本発明の (B) 成分としての熱可塑性ポリエステルとしては、種々のものを使用することができるが、特に二官能性カルボン酸成分とアルキレングリコール成分を重縮合して得られるポリエステル樹脂が好適である。ここで、二官能カルボン酸成分及びアルキレングリコール成分として次のものを挙げることができる。二官能性カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を挙げるができる。これらの中ではテレフタル酸が好ましく、本発明の効果を損なわない範囲内で他の二官能性カルボン酸を併用することができる。それらは、例えば、シュウ酸、マロン酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸である。これらの他のジカルボン酸成分の割合は全ジカルボン酸に対し一般に 20 モル% 以内が好ましい。次に、アルキレングリコール成分としては、特に制限はないが、具体的には、エチレングリコール、プロピレン-1, 2-グリコール、プロピレン-1, 3-グリコール、ブチレン-1, 4-グリコール、ブチレン-2, 3-グリコール、ヘキサン-1, 6-ジオール、オクタン-1, 8-ジオール、ネオペンチルグリコール、デカン-1, 10-ジオールのような炭素数 2 ~ 10 を有する脂肪族ジオール等を用いることができる。中でも、エチレングリコール、ブチレングリコールが好適である。この (B) 成分である熱可塑性ポリエステルの製造は、チタン、ゲルマニウム、アンチモン等を含有する重縮合触媒の存在下又は不存在下において通常の方法で実施することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応せしめるか、またはジメチルテレフタレートのような低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換せしめて、テレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する第 1 段階の反応と、該グリコールエステル及び／又はその低重合体をさらに重合せしめて重合度の高いポリマーとする第 2 段階の反応により製造される。

## 【0019】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、(A)成分のポリカーボネートに(B)成分の熱可塑性ポリエステルを配合することにより、樹脂組成物の溶融流動性と耐薬品性を向上させるものである。ここで、(A)成分と(B)成分の配合比は、(A)ポリカーボネート1～99重量%（好ましくは50～90重量%）、(B)熱可塑性ポリエステル1～99重量%（好ましくは10～50重量%）である。

## 【0020】

## (C) ポリフルオロオレフィン樹脂

本発明のポリカーボネート樹脂組成物においては、(C)成分として、ポリフルオロオレフィン樹脂が難燃性試験などにおける燃焼時の溶融滴下防止を目的に使用される。ここでポリフルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、たとえば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000～10,000,000である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

## 【0021】

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J（三井・デュポンフロロケミカル社製）、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201（ダイキン工業株式会社製）、CD076（旭硝子フロロポリマーズ社製）等を挙げることができる。

## 【0022】

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5（モンテフルオス社製）、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100（ダイキン工業社製）等を挙げることができる。これらのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1～100 psiの圧力下、温度0～200℃、好ましくは20～100℃で重合させることによって得られる。

## 【0023】

ここで、（C）成分の含有量は、（A）及び（B）成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、0.01～3重量部、好ましくは、0.05～1重量部である。ここ量が少なすぎると、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分でなく、多すぎると、これに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL94のV-0、V-1、V-2などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

本発明においては、上記（A）～（C）成分に、（D）及び（E）成分を配合する。

## 【0024】

## （D）ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体

本発明の（C）成分のポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体（以下PC-ポリオルガノシロキサン共重合体と略記することがある。）は、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部からなるものであり、例えば、ポリカーボネートオリゴマーとポリオルガノシロキサン部を構成する末端に反応性基を有するポリオルガノシロキサン（ポリジメチルシロキサン、ポリジエチレンシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサンなど）とを、塩化メチレンなどの溶媒に溶解させ、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を加え、トリエチルアミンなどの触媒を用い、界面重縮合反応することに

より製造することができる。

#### 【0025】

PC-ポリオルガノシロキサン共重合体のポリカーボネート部の重合度は、3～100、ポリオルガノシロキサン部の重合度は2～500程度のものが好ましく用いられる。また、PC-ポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサンの含有量としては、通常0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%の範囲である。本発明に用いられるPC-ポリオルガノシロキサン共重合体などの粘度平均分子量は通常5,000～100,000、好ましくは10,000～30,000である。なお、粘度平均分子量は前記のポリカーボネートの場合と同様に求めることができる。

この(D)成分のPC-ポリオルガノシロキサン共重合体は、(A)及び(B)からなる樹脂組成物100重量部に対して、1～400重量部、好ましくは5～330重量部含有することができる。その量が少なすぎると、難燃性の向上効果がでず、多すぎると、量に見合った効果がでない。

#### 【0026】

##### (E) 官能基含有シリコン化合物

本発明の(E)成分である官能基含有シリコン化合物は官能基を有する(ポリ)オルガノシロキサン類であり、その骨格としては、式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$  [ $R^1$ は官能基、 $R^2$ は炭素数1～12の炭化水素基、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$ ]で表される基本構造を有する重合体、共重合体が好適に使用される。また、官能基としては、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基などを含有するものである。中でも、アルコキシ基、水素基、水酸基、エポキシ基が好ましく、メトキシ基、ビニル基が特に好ましい。

#### 【0027】

これら官能基としては、複数の官能基を有するシリコン化合物、異なる官能基を有するシリコン化合物を併用することもできる。この官能基を有するシリコン化合物は、その官能基( $R^1$ )／炭化水素基( $R^2$ )が、通常0.1～3

、好ましくは0.3～2程度のものである。

これらシリコン化合物は液状物、パウダーなどであるが、熔融混練において分散性の良好なものが好ましい。たとえば、室温での粘度が10～500,000 c s t 程度の液状のものを例示できる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物にあっては、シリコン化合物が液状であっても、組成物に均一に分散するとともに、成形時や成形品の表面にブリードすることが少ない特徴がある。

#### 【0028】

この官能基含有シリコン化合物は、(A)及び(B)からなる樹脂組成物100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部含有することができる。その量が少なすぎると、難燃性の向上効果がでず、多すぎると、量に見合った効果がでない。

なお、本発明においては、(D)及び／又は(E)成分由来のシリコン含有量が難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の0.3～10重量%になるように調整するのが好ましい。さらに好ましくは0.5～5重量%である。0.3重量%未満であると、難燃性の向上効果が小さい場合があり、10重量%を超えると、耐衝撃性や耐熱性が低下してしまう場合がある。

#### 【0029】

##### (F) 無機充填剤

本発明においては、上記(A)～(E)成分によって目的を達成することができるが、さらに成形品の剛性と難燃性を向上させるために(F)無機充填剤を存在させることができる。ここで、無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マгнеシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。また、タルクなどの無機充填剤の平均粒径は0.1～50  $\mu$ m、好ましくは、0.2～20  $\mu$ mである。これら無機充填剤、特にタルクを含有させることにより、剛性向上効果に加えて、シリコン化合物の配合量を減少させることができる場合がある。

## 【0030】

ここで、無機充填剤の含有量は、(A)及び(B)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは、2～30重量部である。その量が少なすぎると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があり、多すぎると、耐衝撃性、溶融流動性が低下する場合があり、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

## 【0031】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記(A)～(E)成分からなる必須成分に、(F)成分などの任意成分の一種以上とともに、その他の合成樹脂、エラストマー、熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体(永久帯電防止性能付与)、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤(耐候剤)、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

## 【0032】

次に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分(A)～(E)を上記割合で、さらに必要に応じて用いられる、(F)などの各種任意成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常240～300℃の範囲で適宜選択される。この溶融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、あらか

じめ、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と溶融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

#### 【0033】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の溶融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記溶融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

#### 【0034】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、高度の難燃特性であるUL94のV-0（1.5mm）又はV-1（1.5mm）の規格を満足することができ、それから得られる成形品としては、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジングまたは部品、さらには、自動車部品など他の分野にも用いられる。

#### 【0035】

##### 【実施例】

本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、これらに、何ら制限されるものではない。

##### 実施例1～5及び比較例1～4

第1表に示す割合で各成分を配合（全て重量部で示す。）し、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械社製）に供給し、280℃で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0.2重量部およびアデカスタブC（旭電化工業社製）0.1重量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、120℃で12時間乾燥した後、成形温度270℃

、金型温度 80℃ で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて性能を各種試験によって評価し、その結果を第 1 表に示す。

【0036】

なお、用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

(A) ポリカーボネート

PC-1: ビスフェノール A ポリカーボネート樹脂、タフロン A1900 (出光石油化学社製)、MI = 20 g / 10 分 (300℃、1.2 kg 荷重)、粘度平均分子量 = 19,000

(B) 熱可塑性ポリエステル

PET: ポリエチレンテレフタレート、ダイヤナイト MA523 (三菱レイヨン製社製)

PBT: ポリブチレンテレフタレート、タフペット N1000 (三菱レイヨン)

(C) ポリフルオロオレフィン樹脂

PTFE: CD076 (旭硝子フッ素ポリマーズ社製)

(D) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体

PC-PDMS: ビスフェノール A-ポリジメチルシロキサン (PDMS) 共重合体、MI = 45 g / 10 分 (300℃、1.2 kg 荷重)、PDMS 鎖長 (n) = 30、PDMS 含有量 = 4 重量%、粘度平均分子量 = 20,000 [特開平 8-81260 号公報の製造例 3-1 (A<sub>1</sub>) により製造されたもの]

(E) 官能基含有シリコン化合物

シリコン-1: ビニル基メトキシ基含有メチルフェニルシリコン、KR219 (信越化学工業社製)、粘度 = 18 cSt

シリコン-2: メトキシ基含有ジメチルシリコン、KC-89 (信越化学工業社製)、粘度 = 20 cSt

シリコン-3: ジメチルシリコン (比較)、SH200 (東レダウコーニング社製)、粘度 = 350 cSt

(F) 無機充填剤

タルク: FFR (浅田製粉社製)、平均粒径 = 0.7 μm

○ その他

エラストマー：コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体、メタブレン S200

1（三菱レイヨン社製）

【0037】

〔性能評価方法〕

（1）溶融流動性

MI（メルトインデックス）：JIS K7210に準拠。300℃、1.2 kg 荷重

（2）IZOD（アイゾット衝撃強度）

ASTM D-256に準拠、23℃（肉厚1/8インチ）、単位：kJ/m<sup>2</sup>

（3）曲げ弾性率

ASTM D-790に準拠（試験条件等：23℃、4 mm）、単位：MPa

（4）耐グリース性

耐薬品性評価法（1/4 楕円のよる限界歪み）に準拠した。

【0038】

図1（斜視図）に示す、1/4 楕円の面に試験片（厚み=3 mm）を固定し、試験片にアルバニアグリース（昭和シェル石油社製）を塗布し、48時間保持した。クラックが発生する最小長さ（X）を読み取り、下記の式（1）より限界歪み（%）を求めた。

【0039】

【数1】

$$\text{限界歪み (\%)} = \frac{b}{2a^2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{a^2} - \frac{b^2}{a^4} \right) X^2 \right]^{-3/2} \cdot t \quad \dots (1)$$

（t：試験片肉厚）

【0040】

（5）難燃性

UL94 燃焼試験に準拠（試験片厚み：1.5mm）

【0041】

【表1】

第1表-1

			実施例1	比較例1	比較例2
配 合 割 合	(A)	PC-1	85	85	100
	(B)	PET	15	15	—
		PBT	—	—	—
	(C)	PTFE	0.5	0.5	0.5
	(D)	PC-PDMS	—	—	—
	(E)	シリコーン1	4	—	4
		シリコーン2	—	—	—
		シリコーン3	—	—	—
	(F)	タルク	—	—	—
		エラストマー	—	—	—
全シリコーン量〔重量%〕			4.0	0	4.0
評 価	①溶融流動性：MI〔g/10分〕		35	33	22
	②IZOD衝撃強度〔kJ/m <sup>2</sup> 〕		45	35	15
	③曲げ弾性率〔MPa〕		2300	2300	2400
	④耐グリース性（限界応力）		1.6≤	1.6≤	0.4
	⑤難燃性（1.5mm）		V-0	V-2 out	V-0

【0042】

【表 2】

第1表-2

			比較例 3	比較例 4	実施例 2
配 合 割 合	(A)	PC-1	85	85	85
	(B)	PET	15	15	15
		PBT	—	—	—
	(C)	PTFE	—	0.5	0.7
	(D)	PC-PDMS	—	—	33
	(E)	シリコン1	4	—	2.7
		シリコン2	—	—	—
		シリコン3	—	4	—
	(F)	タルク	—	—	—
		エラストマー	—	—	—
全シリコン量 [重量%]			4.0	4.0	3.0
評 価	① 熔融流動性: MI [g/10分]		35	35	30
	② IZOD 衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]		45	40	55
	③ 曲げ弾性率 [MPa]		2300	2300	2300
	④ 耐グリース性 (限界応力)		1.6 ≤	1.6 ≤	1.2
	⑤ 難燃性 (1.5mm)		V-2	V-2 out	V-0

【0043】

【表 3】

第1表-3

			実施例 3	実施例 4	実施例 5
配 合 割 合	(A)	PC-1	60	60	60
	(B)	PET	40	40	—
		PBT	—	—	40
	(C)	PTFE	2.0	1.2	0.6
	(D)	PC-PDMS	300	300	100
	(E)	シリコン1	—	—	—
		シリコン2	—	—	4
		シリコン3	—	—	—
	(F)	タルク	—	40	20
		エラストマー	—	—	10
全シリコン量 [重量%]			3.0	2.7	3.5
評 価	① 溶融流動性: MI [g/10分]		28	26	38
	② IZOD衝撃強度 [kJ/m <sup>2</sup> ]		60	15	40
	③ 曲げ弾性率 [MPa]		2400	3700	3400
	④ 耐グリース性 (限界応力)		1.0	1.4	1.6 ≤
	⑤ 難燃性 (1.5mm)		V-1	V-0	V-0

## 【0044】

第1表から下記のことを言える。

- ① (D) 成分と (E) 成分がない比較例 1 においては、難燃性に劣る。
- ② (B) 成分がない比較例 2 においては、溶融流動性、耐衝撃性及び耐グリース性に劣る。
- ③ (C) 成分がない比較例 3 においては、難燃性に劣る。
- ④ シリコン化合物として、一般のシリコン化合物を使用した比較例 4 においては、難燃性に劣る。

## 【0045】

【発明の効果】

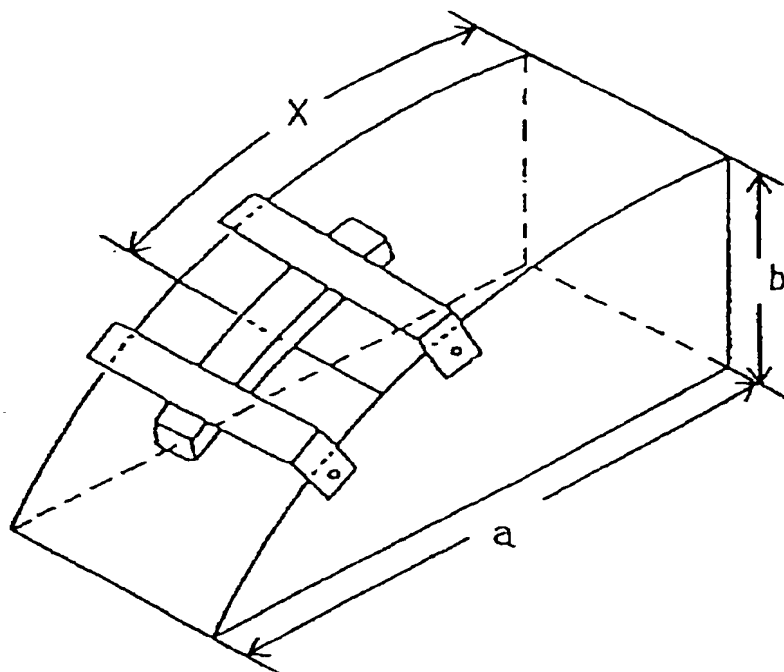
本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ノンハロゲン及びノンリンで、かつ少量の添加剤の含有ですぐれた難燃特性が得られ、また耐衝撃性、剛性及び耐薬品性に優れる。したがって、OA機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器のハウジング又は部品、さらには自動車部品などその応用分野の拡大が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明組成物の耐グリース性の評価に用いる試験片を固定する治具の斜視図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン、ノンリン化合物による難燃化において、優れた難燃性を維持しながら、耐衝撃性、剛性及び耐薬品性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート 1～99 重量%及び (B) 熱可塑性ポリエステル 1～99 重量%からなる樹脂組成物 100 重量部に対して、(C) ポリフルオロオレフィン樹脂 0.01～3 重量部、及び (D) ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 1～400 重量部及び／又は (E) 官能基含有シリコン化合物 0.1～10 重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

- |          |                 |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1995年 5月 1日     |
| [変更理由]   | 住所変更            |
| 住 所      | 東京都港区芝五丁目6番1号   |
| 氏 名      | 出光石油化学株式会社      |
|          |                 |
| 2. 変更年月日 | 2000年 6月30日     |
| [変更理由]   | 住所変更            |
| 住 所      | 東京都墨田区横網一丁目6番1号 |
| 氏 名      | 出光石油化学株式会社      |

